Über einige Derivate des

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Prof. Dr. **Ladenburg.**

Meinem lieben Freunde

Dr. Kurt Bartsch

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1903 bis zum Sommersemester 1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Geheimen Regierungsrat Professor

Dr. Ladenburg

für die freundliche Förderung meiner Studien, sowie für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ich gestatte mir ferner, Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

für das mir erwiesene grosse Wohlwollen, sowie für die Anregung und Förderung meiner Studien meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ebenso spreche ich Herrn

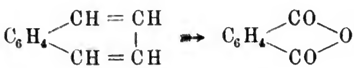
Dr. G. Baumann

für das Interesse, das er mir stets entgegengebracht, sowie für seine stete Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen wärmsten Dank aus.

Zu den bevorzugtesten Substanzen für organische Synthesen gehört, sowohl der technischen Verwendbarkeit nach, als auch bezüglich der theoretischen Wichtigkeit, das Phtalsäureanhydrid, und, wenn auch in viel geringerem Masse, einige analog gebaute Körper, wie die o-Naphtalsäureanhydride, das Hemipinsäureanhydrid, das Trimellithsäureanhydrid, das Bernsteinsäureanhydrid, das Cinchomeronsäureanhydrid und andere.

Als Beweis für die Richtigkeit des oben genannten sei nur an die technischen Darstellungsmethoden für die Fluorescëine, die Eosine, das Pyrophtalon, das Chinolingelb und den Indigo erinnert, deren Ausgangsmaterial das Phtalsäureanhydrid, oder das leicht daraus zu gewinnende Phtalimid ist.

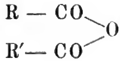
Besonders massgebend für diese vielseitige technische Anwendung ist der Umstand, dass das Ausgangsmaterial für die jetzige Darstellungsmethode des Phtalsäureanhydrids der billigste und in reichster Menge entstehende Bestandteil des Steinkohlenteers, nämlich das Naphtalin ist. Durch Oxydation mit hochkonzentrierter Schwefelsäure geht dieses glatt in Phtalsäureanhydrid über[1]):



Was nun vom rein chemischen Gesichtspunkte die Reaktionsfähigkeit des Phtalsäureanhydrids und seiner

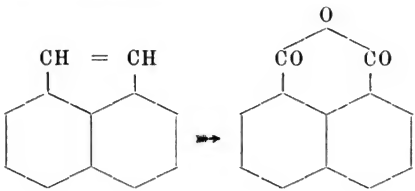
[1]) D. R. P. 91202.

Analogen anlangt, so ist diese begründet in dem Auftreten der Gruppe:



deren eines Sauerstoffatom, ähnlich wie der Aldehydsauerstoff mit den verschiedensten Körpern mit oder ohne Wasseraustritt zu reagieren vermag.

Speziell die leichter zugänglichen der oben erwähnten Naphtalsäureanhydride regten infolge ihrer grossen Ähnlichkeit mit dem Phtalsäureanhydrid dazu an, die Reaktionen, die beim Phtalsäureanhydrid Erfolge gezeitigt hatten, auch auf das höhere Ringhomologe zu übertragen. Am meisten bearbeitet ist das Gebiet der peri-(1,8) Naphtalsäurederivate; lässt sich doch das peri (1,8) Naphtalsäureanhydrid verhältnismässig einfach und billig aus Acenaphten[1]) gewinnen:



Um nun einen bequemen Überblick über die mannigfache Verwendung dieser o-Dicarbonsäureanhydride zu synthetischen Zwecken zu ermöglichen, will ich sie am bekanntesten Vertreter dieser Körperklasse, am Phtalsäureanhydrid etwas eingehender erläutern, und soweit es unsere jetzigen Kenntnisse über die Abkömmlinge des peri Naphtalsäureanhydrids gestatten, die analogen Reaktionen beim höheren Ringhomologen mit anführen.

¹) Ber. **20**,659; **25**,652.

In manchen Fällen wird es sich nun zeigen, dass entsprechende Reaktionen beim peri Naphtalsäureanhydrid nicht auftreten. Das hat seinen Grund in den bei beiden Anhydriden verschiedenen sterischen Verhältnissen. Es wird nämlich das Naphtalsäureanhydrid, da es zwischen seinen beiden Carbonylgruppen noch ein C-Atom enthält, also gewissermassen einer meta-Verbindung beim Benzol vergleichbar ist, zu manchen Reaktionen nicht befähigt sein.

Hauptsächlich nach sechs verschiedenen Richtungen ist das Phtalsäureanhydrid zu Synthesen verwendet worden.

Diese Synthesen sind folgende:

A) Bildung der Diphtalide.

B) Bildung von Kohlenwasserstoffen.

  α) Indenderivate.

  β) Anthracenderivate.

C) Bildung von Farbstoffen (Phtaleïne, Rhodamine).

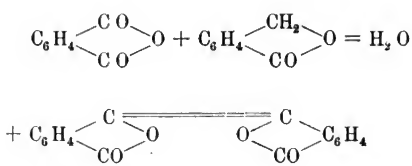
D) Bildung des Pyrophtalons und Chinolingelbs.

E) Synthese des Indigos.

F) Synthese von Isochinolinderivaten.

Die unter A. fallende Reaktion ist von geringerem allgemeinen Interesse und soll deshalb nur ganz kurz erwähnt werden.

Die Bildung der Diphtalide[1]) erfolgt durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phtalid, dem inneren Anhydrid der o-Phtalalkoholsäure unter Zusatz von frischgeschmolzenem Natriumacetat als Kondensationsmittel. Die Bildung des Körpers verläuft nach folgender Gleichung:



[1]) Ann. 233,241.

Entsprechende Dinaphtalide sind bis jetzt noch nicht bekannt, weil es nicht gelungen ist, das dem Phtalid entsprechende Naphtalid

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O$$

darzustellen.

Die unter B. fallenden Reaktionen dienen zur Darstellung von hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen, nämlich zur Synthese von Hydrindenabkömmlingen und zur Gewinnung von Hydroxylderivaten des Anthrachinons.

Zur Ausführung der ersten Reaktion wird Phtalsäureanhydrid der Perkinschen Reaktion unterworfen. Die Verbindungen, die aus Phtalsäureanhydrid und anderen Säureanhydriden resp. Säurehydraten durch Kondensation mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natrium oder Kaliumacetat entstehen [1]), sind ursprünglich

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CHX$$

$$X = COOH,\ C_6H_5 \text{ etc.}$$

formuliert, mithin als Abkömmlinge des später von W. Wislicenus [2]) entdeckten α-γ-Diketohydrindens

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CH_2 \qquad \text{(I).}$$

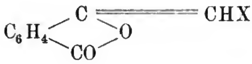
betrachtet worden. Erst spätere Untersuchungen Gabriels ergaben, dass die in Rede stehenden Kondensations-

---

[1]) Gabriel und A. Michael. Ber. 10,391; 1551; 2199. 11,1007.

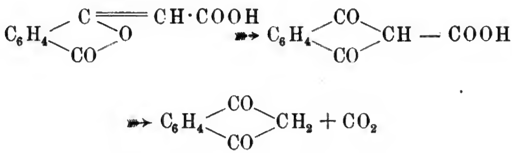
[2]) Ber. 20,593. 21, Ref. 642. Ann. d. Chem. 246,347.

produkte analog denjenigen, welche das Phtalsäureanhydrid mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen erzeugt, als Derivat des Phtalids aufzufassen sind, d. h. die Konstitution



(II).

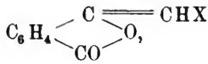
besitzen. Gabriel[1]) und Neumann[2]) gelang es, einen einfachen Weg zu finden, die Umlagerung dieser Phtalidderivate (II.) in die ihnen isomeren, substituierten α-γ-Diketohydrindene (I.) zu bewerkstelligen. Es glückte nämlich den genannten Autoren, Phtalylessigsäure, durch Behandeln mit Natriummethylat, in das Dinatriumsalz der isomeren α-γ-Diketohydrinden-β-Carbonsäure überzuführen, das durch Abspaltung von Kohlensäure leicht α-γ-Diketohydrinden lieferte



Ich gestatte mir zu bemerken, dass es weder den Bemühungen meines Kollegen Schulz, der auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Professor Dr. Ladenburg die Darstellung von Naphtalylessigsäure versuchte, noch mir gelungen ist, diese Säure darzustellen.

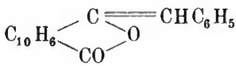
Ähnlich der Phtalylessigsäure werden auch neutrale Phtalidderivate der Formel

1) Ber. 17,2521.
2) Ber. 26,952.



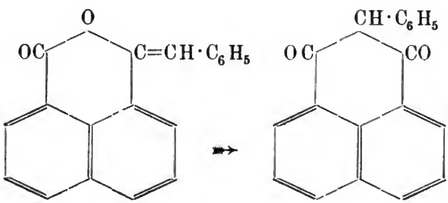
in welcher X einen Kohlenwasserstoff bedeutet, durch Natriumethylat in die isomeren Diketoindenverbindungen umgelagert. So ist z. B. Nathanson[1]) die Umlagerung von Benzalphtalid[2]) und Aethylidenphtalid in β-Phenyl resp. β-Methyldiketohydrinden gelungen.

Auch mir ist es im Verlaufe meiner Arbeit geglückt, das dem Benzalphtalid analoge

Benzalnaphtalid 

darzustellen.

Es schien mir nun von grossem Interesse zu untersuchen, ob dieser Körper sich analog dem Benzalphtalid der Gabriel'schen Umlagerung zugänglich erweisen würde. Bei der eigentümlichen, einer Benzol-meta-Verbindung vergleichbaren, Konstitution des Naphtalsäureanhydrids musste sich nämlich hier nicht wie beim Phtalidderivat ein Fünfring, sondern ein Sechsring bilden, so dass der resultierende Körper eine eigentümliche Verkettung von zwei intakten Benzolringen und einem hexahydrierten gewesen wäre.



[1]) Ber. 26,2576.
[2]) Ber. 18,3470.

Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche erschienen zunächst sehr viel versprechend; trat doch bei der Einwirkung von Natriummethylat sofort intensive Rotfärbung ein, was nach Gabriel und Nathanson auf der Bildung des Natriumsalzes des Umlagerungsproduktes

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} CNa - C_6H_5$$

beruht. Aber selbst nach tagelanger Einwirkung des Alkoholats konnte durch Säuren immer nur der ursprüngliche Körper zurückgewonnen werden.

Wichtiger noch ist die zweite hierher gehörige Reaktion. Stellt man doch in der Technik einen wichtigen Farbstoff, das Anthragallol aus Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol auf diese Weise her[1]). Der Verlauf dieses Vorgangs lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} \boxed{O + H_2} \cdot C_6H(OH)_3 =$$

$$H_2O + \quad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C_6H(OH)_3$$

Von theoretischer Wichtigkeit ist ferner, dass man mittelst dieser Reaktion aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin, neben Hystazarin (2,3 Dioxyanthrachinon) auch Alizarin gewinnen kann, wodurch bewiesen wurde, dass die beiden Hydroxylgruppen im Alizarin sich in Orthostellung befinden[2]).

---

[1]) Ber. **10**,42.

[2]) Ber. **7**,972; **21**,2503.

Der eben beschriebene Reaktionsverlauf ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole. Im Gegenteile geht die Reaktion in der erwähnten Weise nur innerhalb ziemlich enger Grenzen vor sich. Für gewöhnlich wirken Phtalsäureanhydrid und Phenole ganz anders, nämlich unter Bildung von Phtaleïnen, auf einander ein. Um diese Verhältnisse etwas weiter zu erläutern, will ich hier auf den Verlauf der Kondensation beim Phenol eingehen. Wird dieses mit Phtalsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so erhält man beim Innehalten einer Temperatur von ca. 120°, Phenolphtaleïn

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + 2\,C_6H_5(OH) = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_4OH)_2\\CO\end{matrix}\right>O \quad + H_2O$$

Trägt man jedoch Phenol in eine auf ca. 200° erhitzte Lösung von Phtalsäureanhydrid in Schwefelsäure ein, so verläuft die Reaktion unter Bildung eines Anthrachinonderivates.

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + C_6H_5(OH) = H_2O + C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>C_6H_3\,(OH).$$

Der Verlauf der Reaktion ist, wie man sieht, nur von der Temperatur abhängig. Es war also vorauszusetzen, dass man durch allmähliche Steigerung der Temperatur beide Reaktionen würde auf einander folgen lassen können. Dieser Versuch ist von Baeyer auch tatsächlich unternommen worden und hat zu folgenden Ergebnissen geführt.

Bei einer Temperatur von 120° haben sich die Komponenten Phenol, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure zu einer klaren, gelbroten Lösung von Phenolphtaleïn in Schwefelsäure vereinigt. Weiteres Erwärmen bewirkt keine Veränderung der Farbe. Das Phtaleïn hat sich sulfoniert.

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}C(C_6H_4OH)_2\\ CO\end{array}\right>O + 4\,H_2SO_4 =$$

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}C\left(C_6H_2\left<\begin{array}{l}OH\\ (SO_3H)_2\end{array}\right.\right)_2\\ CO\end{array}\right>O + 4\,H_2O \qquad (I).$$

Beim stärkeren Erhitzen tritt vorübergehend Entfärbung ein, veranlasst durch die Spaltung des sulfonierten Phtaleïns in Phtalsäureanhydrid und Phenoldisulfosäure.

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}C\left(C_6H_2\left<\begin{array}{l}OH\\ (SO_3H)_2\end{array}\right.\right)_2\\ CO\end{array}\right>O + H_2O =$$

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right>O + 2\,C_6H_3\left<\begin{array}{l}OH\\ (SO_3H)_2\end{array}\right. \qquad (II).$$

Steigt die Temperatur auf 200°, so findet teilweise Vereinigung der beiden Spaltungsstücke zu Oxyanthrachinon statt:

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right>O + C_6H_3\left<\begin{array}{l}OH\\ (SO_3H)_2\end{array}\right. + H_2O =$$

$$2\,H_2SO_4 + C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right>C_6H_3(OH)$$

Bekanntere nach dieser Reaktion hergestellte Farbstoffe sind das Phenolphtaleïn, Fluoresceïn (Resorcinphtaleïn), Galleïn etc. Es hat sich bei diesen Farbstoffen allgemein bestätigt, dass nur solche Phtaleïne gute tinctorielle Eigenschaften besitzen, die zwei (OH)-Gruppen in meta-Stellung enthalten.

Das Fluoresceïn seinerseits liefert wieder das Ausgangsmaterial für die reiche Gruppe der halogenisierten Fluoresceïne, wie Eosin, Phloxin, Rose bengale etc. Ersetzt man die Phenole durch Amidophenol, speziell wieder durch die meta-Verbindungen, so erhält man die technisch wichtige Gruppe der Rhodamine[1]).

Ebenso glatt, wie beim Phtalsäureanhydrid verläuft auch die Reaktion beim Naphtalsäureanhydrid unter Bildung von Naphtaleïnen. Bald nach dem Bekanntwerden der peri-Naphtalsäure ist z. B. von Terisse[2]) durch Zusammenschmelzen von Naphtalsäureanhydrid mit Resorcin und Chlorzink gelungen, ein dem gewöhnlichen Fluoresceïn sehr ähnliches Resorcinnaphtaleïn zu gewinnen.

Praktisch verwertbare Farbstoffe sind allerdings aus der Naphtaleïngruppe, des immerhin beträchtlichen Preises des Naphtalsäureanhydrids wegen, nicht hervorgegangen.

Die unter D. erwähnte Reaktion hat für die Farbtechnik eine grosse Wichtigkeit erlangt. Am 4. November 1882 nahmen Jacobsen und Reimer ein Patent auf einen gelben Farbstoff, das Chinolingelb, das sie aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin bei Gegenwart von Chlorzink erhalten hatten. Im folgenden Jahre wurde derselbe Körper von Traub unabhängig auf demselben Wege[3]) dargestellt. Statt Chinaldin liess sich auch α-Picolin in Reaktion bringen; wieder resultiert ein gelber Farbstoff, das Pyrophtalon.

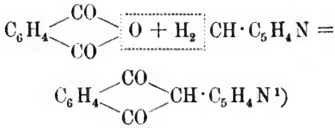
Den Mechanismus der Reaktion erkannten Jacobsen und Reimer als folgenden: Die Methylgruppe des Chinaldins resp. Picolins wirkt auf Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt und Bildung der obigen Farbstoffe ein.

---

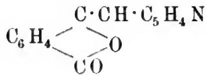
[1]) Ber. 21, P. 628; Ber. 21,920; 22,118; D.R.P. 44002, u. 85931.

[2]) Ann. 227,136. Ber. 18, R. 159.

[3]) Ber. 16,297; 878.



Neben diesen Körpern war schon seit einigen Jahren ein sogenanntes Isopyrophtalon[2]) bekannt geworden, dem nach den von Baeyer, Auger[3]) und andern erforschten Isomerieverhältnissen bei den Phtalsäureanhydridderivaten die Formel:



zugeschrieben wurde. Noch war man im Zweifel, welches Isomere die symmetrische und welches die asymmetrische Konstitution besässe. — Da gelang es im vergangenen Jahre Eibner und Hofmann[4]) nachzuweisen, dass die beiden Phtalone sich genau so verhielten, wie Gabriel's isomere Phtalid- und Indandionderivate[5]).

Durch Einwirkung von Alkalialkoholat auf eins der beiden isomeren Chinophtalone fand eine Umwandlung in das andere statt. Daraus war für das erstere die asymmetrische Konstitution festgelegt, während sich für den zweiten Körper die symmetrische ergab.

Analog dem Phtalsäureanhydrid ist auch das Naphtalsäureanhydrid zur Phtalonbildung befähigt. Es ist mir aber nicht gelungen, trotz aller nach dieser Richtung hin angestellten Versuche, beide Isomere darzustellen. Ebensowenig hatte Eibner[6]), der fast zur selben Zeit, unabhängig von mir, dasselbe Gebiet bearbeitete damit Erfolg.

---

1) Ber. **16**,2605
2) Ber. **35**,2297
3) Ann. d. Chin. et. Phys. [6] **22**,306.
4) Ber. **37**,3024.
5) Ber. **26**,952; 2577.
6) Ber. **37**,3611.

Seit etwa einem Jahrzehnt hat Phtalsäureanhydrid seine technisch grösste Verwendbarkeit gefunden, nämlich seit 1897 zur Herstellung des künstlichen Indigos.

Im Jahre 1880 war es bekanntlich Baeyer gelungen, die Konstitution des Indigos endgiltig festzustellen und mehrere Wege zu seiner künstlichen Darstellung anzugeben. Dieselben gingen insgesamt von der Zimmtsäure aus; aber die geringen Ausbeuten bei diesen Synthesen, ebenso wie bei der später aufgefundenen Ortho-Nitrobenzaldehydsynthese, verteuerten den Entstehungspreis des künstlichen Indigos so, dass er mit dem natürlichen nicht konkurrenzfähig war. — Es ist das Verdienst der Badischen Anilin- und Sodafabrik, durch Erwerbung aller einschlägigen Patente endlich ein Verfahren ausgearbeitet zu haben, das Indigo preiswert liefert. Ausgehend vom Phtalsäureanhydrid kam sie durch Behandeln mit Ammoniak zum Phtalimid, das nach dem Verfahren von Van Dorp[1]), durch Einwirken von Hypochlorit sich in Anthranilsäure überführen liess.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}$$

Es ist dies eine Reaktion, die sich genau der Hofmann'schen Amindarstellung aus Säureamiden anschliesst[2]). Durch das Hypochlorit wird das Phtalmid unter Wasseraufnahme zu Phtalamidsäure aufgespalten.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH_2\\COOH\end{matrix}$$

Diese liefert nun mit Chlor ihrerseits Phtalchloramidsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NHCl\\COOH\end{matrix}$$

die unter Salzsäureabspaltung den unbeständigen Körper:

---

[1]) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 10,6

[2]) Ber. 17, 762; 1406; 1920.

$$C_6H_4\begin{cases} CO - N< \\ COOH \end{cases}$$

liefert, der sich sofort in den Isocyanester der Salicylsäure:

$$C_6H_4\begin{cases} N = C = O \\ COOH \end{cases}$$

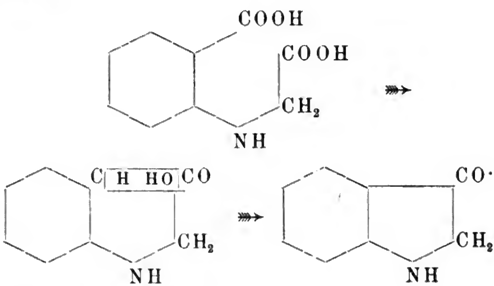
umlagert. Dieser unterliegt nun schliesslich unter Einwirkung überschüssigen Alkalis der normalen Spaltung in Anthranilsäure und Na_2CO_3:

$$C_6H_4\begin{cases} N = C = O \\ COOH \end{cases} + 2NaOH = Na_2CO_3 + C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases}$$

Die so gebildete Anthranilsäure gibt nach dem Heumann'schen Verfahren mit Chloressigsäure[1]), Glycerin[2]), Cellulose[3]) verschmolzen, Phenylglycin-o-carbonsäure:

$$C_6H_4\begin{cases} NH - CH_2 - COOH \\ COOH \end{cases}$$

die unter Kohlensäure und Wasserabspaltung in Indoxyl übergeht:



[1]) Ber. 23,3434. D R. P. 54626.
[2]) D. R. P. 105569.
[3]) D. R. P. 109319.

Durch Oxydation entsteht hieraus, wie bekannt, Indigo[1]).

So kompliziert der Verlauf dieses Prozesses auf den ersten Blick erscheinen mag, so glatt spielt er sich jetzt, dank der jahrelangen Arbeit der Leiter der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in der Praxis ab. — Dazu kommt noch, dass bei Verwendung von Anthranilsäure statt Anilin die Ausbeute an Phenylglycerin beträchtlich steigt. Dadurch war sowohl das in der Triphenylmethanfarbstoffindustrie stark benutzte Anilin ausgeschaltet, als auch der Hauptfehler der Heumann'schen Synthese, die geringen Ausbeuten bei der Darstellung des Phenylglycerins glücklich überwunden[2]).

Beim Naphtalsäureanhydrid stellen sich aber bei Ausführung dieser Reaktionen Verhältnisse ein, die bereits in der Einleitung erwähnt wurden.

Schroeter und Rössler[3]) hatten es sich zur Aufgabe gestellt neues Material über die cyklischen Kondensationsmöglichkeiten in peri-Stellung bei Naphtalinderivaten beizubringen. Insbesondere war es ihr Ziel, peri-Naphtindolderivate darzustellen, um von diesen eventuell zu einem peri-Naphtindigo

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}{>}C = C{<}\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}{>}C_{10}H_6$$

zu gelangen.

Die beiden Autoren hofften dies durch Uebertragung der oben erwähnten Reaktionenfolge, welche von der Anthranilsäure über die o-Phenylglycinkarbonsäure zum Indoxylsäureester und Indigo führt, auf peri-Naphtostyril bewirken zu können. Dieses Ziel ist jedoch nicht erreicht worden, wegen der grossen Beständigkeit der Laktambindung im Naphtostyril und dessen Derivaten, die sich

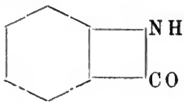
---

1) C. 1900,II 606.

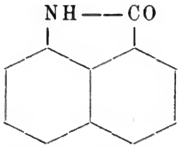
2) Ber. 33, Sonderheft zur Einweihung des Hofmann-Hauses Seite LXXIX.

3) Ber. 35,4218.

erklären lässt auf Grund der eingangs erwähnten sterischen Verhältnisse. Beim Anthranil



liegt ein leicht durch Alkalien aufsprengbarer Vierring vor. Beim Naphtostyril hingegen, das man als Pyrrolidonderivat betrachten kann,



müsste der viel beständigere Fünfring aufgerissen werden.

In den letzten Jahren hat Gabriel[1]) in Gemeinschaft mit einer Anzahl von Schülern, Arbeiten veröffentlicht, die auf folgender Beobachtung beruhen. Lässt man auf die Ester von Phtalimidofettsäuren, z. B. Phtalyglycinester

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N - CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

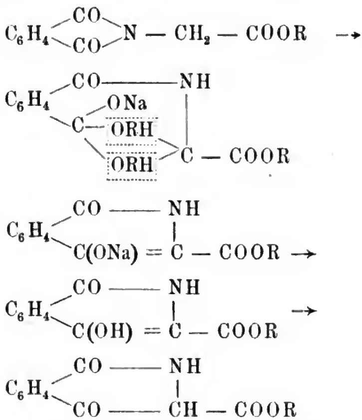
ein Alkoholat einwirken, so findet eine Umlagerung statt zu einem Derivat des Isochinolins und zwar im angenommenen Falle zum 4-Oxyisocarbostyril-3-carbonsäureäthylester.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} CO & \text{———} & NH \\ & & | \\ C(OH) & = & C - COOC_2H_5. \end{matrix}$$

Für dieses aussergewöhnliche Verhalten — Gabriel hatte lediglich eine Verseifung des Esters erwartet — gibt Gabriel eine Erklärung, die analog den Ansichten

¹) Ber. 33,981; 37,1692; 1971; 2475; 2485.

Chaissn's[1]) über die Bildung des Natracetessigesters geformt sind[2]). Er nimmt an, dass eine der beiden Carbonyle zunächst Natriumäthylat und Alkohol addiert und dann die beiden so gebildeten Oxyalkylgruppen mit den H-Atomen der Aethylgruppe als Alkohol austreten, etwa im Sinne des folgenden Reaktionsschemas:



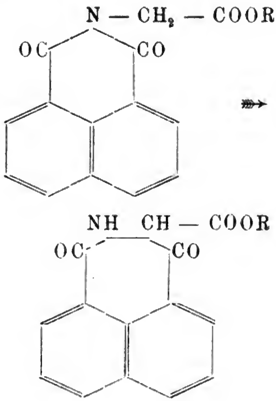
In ganz ähnlicher Weise hatten Gabriels Schüler mit Cinchomeronsäureanhydrid[3]), Methylphtalsäureanhydrid[4]) etc. dieselbe Reaktionsfolge verwirklichen können. Bemerkenswert ist noch, dass bei der Anwendung von Natriummethylat nicht nur die Umlagerung, sondern auch ein Austausch von Aethyl gegen Methyl stattfindet.

Diese Erfolge veranlassten mich, Versuche zu unternehmen, auch den von mir dargestellten Naphtalylglycinester einer analogen Umlagerung zu unterwerfen, wenn

---

[1]) Ber. **31**,205; 601.
[2]) Ber. **33**, 982.
[3]) Ber. **35**, 1358.
[4]) Ber. **38**. 3542.

man auch, der schon öfters erwähnten Konstitution des peri-Naphtalsäureanhydrids halber, nicht mit Sicherheit auf Erfolg rechnen durfte; denn hier musste ja ein Siebenring entstehen. Nichts desto weniger verlief die Reaktion äusserst glatt, und ich gelangte so von Naphtalylglycinester zu einem Körper, den man als Derivat des jüngst von Braun dargestellten Homopiperidins[1]) betrachten kann.



[1]) Ber. 38, 3083.

Experimenteller Teil.

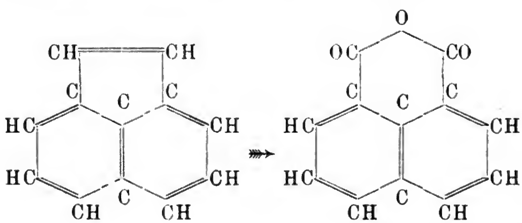
Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Naphtalsäureanhydrid.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} O$$

Das zu vorliegender Arbeit benutzte Ausgangsmaterial war das Anhydrid der 1,8-Naphtalindicarbonsäure, das peri-Naphtalsäureanhydrid.

Die Naphtalsäure resp. ihr Anhydrid entsteht, wie schon im theoretischen Teile erwähnt, am bequemsten und glattesten durch Oxydation des Acenaphtens.



Graebe und Veillon[1]) hatten gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Oxydation des Acenaphtens

[1]) Ber. 20,659.

eine Methode zur Darstellung des Naphtalsäureanhydrids aus Acenaphten, mittels Kaliumbichromat und Eisessig ausgearbeitet, die jedoch keine befriedigenden Ausbeuten lieferte. Später verbesserte Anselm[1]) diese Herstellungsweise. Die Darstellung blieb aber immer noch ziemlich umständlich und die Ausbeuten liessen immer noch viel zu wünschen übrig. Eine wirklich gute Methode wurde erst durch die grundlegenden Arbeiten von Graebe und Gfeller[2]) aufgedeckt, die das Kaliumbichromat durch Natriumbichromat ersetzten.

Das zu meiner Arbeit benötigte Naphtalsäureanhydrid wurde diesen Angaben entsprechend hergestellt. Die Darstellung gestaltete sich folgendermassen:

25 gr. reines Acenaphten von Kahlbaum werden in einem Kolben mit ca. 300 ccm. Eisessig übergossen und bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf lässt man bis auf 80° abkühlen und fügt dann, anfangs sehr allmählich, unter Rühren und Schütteln 170—175 gr. grob gepulvertes Natriumbichromat in kleinen Portionen hinzu. Die Reaktion geht anfangs ziemlich heftig vor sich, es ist deshalb auf das Sorgfältigste darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 85° hinaus steigt, da nur bei strenger Innehaltung dieser Temperaturgrenzen erfahrungsgemäss gute Ausbeuten erzielt werden. Sobald die Reaktion nachlässt, gibt man das Bichromat schneller hinzu und erwärmt schliesslich einige Zeit auf dem Wasserbade. Bei Anwendung obiger Mengen ist die Reaktion nach ungefähr einer Stunde beendet. Um eine ganz vollkommene Oxydation zu erzielen, erhitzt man den nunmehr mit einem Steigrohr versehenen Kolben im Oelbad bis zum Sieden des Eisessigs. Nach ungefähr drei Stunden wird die Reaktion unterbrochen und der ölige, tief dunkelgrün gefärbte Kolbeninhalt in ungefähr $1\frac{1}{2}$ Liter warmes Wasser gegossen. Der hierbei ent-

---

[1]) Ber. 25,652.
[2]) Ber. 25,653.

stehende körnige, gelblichweisse Niederschlag, der schon fast reines Naphtalsäureanhydrid darstellt, wird vor der Pumpe abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Hierauf erwärmt man den Niederschlag mit ungefähr 400 ccm. einer fünfprozentigen Natronlauge. Sollte hierbei nicht alles in Lösung gehen, so fügt man noch etwas Wasser hinzu, [da das Natriumsalz in überschüssiger Natronlauge ziemlich schwer löslich ist. Ein selbst in verdünnter Natronlauge nicht mehr löslicher Rückstand wird nach dem Abfiltrieren getrocknet und bei der nächsten Darstellung des Anhydrids nochmals oxydiert.

Auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat fällt das Anhydrid als gelblich-weisser, käsiger Niederschlag aus. Man saugt ab und wäscht mit viel Wasser nach. Das auf diese Weise dargestellte Anhydrid zeigte schon den richtigen Schmelzpunkt von 266° und erwies sich als genügend rein für die Weiterverarbeitung. Will man das Anhydrid absolut rein und weiss darstellen, so kann man es nochmals mit einem Teile Natriumbichromat und 2—3 Teilen Eisessig einige Stunden bis zum Sieden erhitzen, oder man krystallisiert es in konzentrierter Salpetersäure um.

Bei Anwendung von nur 25 gr. Acenaphten zur jedesmaligen Oxydation war die Ausbeute fast theoretisch. Sie betrug nämlich immer ca. 30 gr. gegen 32 gr. Theorie. Wurden grössere Mengen Acenaphten angewendet, oder wurde ein Gemisch von Kalium- und Natriumbichromat zur Oxydation benützt, so gelang es niemals obige Ausbeuten zu erreichen.

Naphtalimid.

$$C_{10}H_6 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle NH$$

Der Phtalimidbildung entsprechend, bildet das Naphtalsäureanhydrid, mit Ammoniak behandelt, das Naphtalimid.

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$$

Das Naphtalimid, das das Ausgangsmaterial für das noch später zu erwähnende Naphtalimid bildet, wurde von mir nach den Angaben Jauberts[1]) dargestellt, der eine etwas veränderte Methode als die ersten Darsteller, Behr und van Dorp[2]) anwendet.

Naphtalsäureanhydrid wird in einem Kolben mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit übergossen und unterm Abzuge ungefähr drei Stunden, unter zeitweiliger Erneuerung der Ammoniakflüssigkeit, auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird das Rohprodukt, um die Spuren unveränderten Naphtalsäureanhydrids auszuziehen mit Sodalösung gekocht. Der in Sodalösung unlösliche Rückstand bildet das schon sehr reine Naphtalimid. Man krystallisiert es aus konzentrierter Salpetersäure um, wobei man es nach den Angaben Jauberts in schönen, weissen, langen Nadeln erhält. Ich selbst habe es nie rein weiss erhalten können. Schon beim Zusatz des Ammoniaks trat eine schwache Rotfärbung ein, die bei längerer Einwirkung noch intensiver wurde. Auch das umkrystallisierte Imid zeigte sich stets schwach rosa gefärbt.

Naphtalimidkalium.

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NK$$

Das Naphtalimidkalium wurde anfangs ebenfalls nach den Angaben Jauberts[3]) dargestellt.

Jaubert löste das Naphtalimid in kochendem Alkohol und fügte zu der Lösung die berechnete Menge

---

1) Ber. 28,360.
2) Ann. d. Chem. 172,270.
3) Ber. 28,360.

alkoholischer Kalilauge hinzu. Beim Erkalten fiel dann das Naphtalimidkalium in kleinen ungefärbten Nadeln aus.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Naphtalimidkalium erwies sich aber das Verfahren als nicht brauchbar. Das Naphtalimid ist nämlich in Alkohol so schwer löslich, dass man selbst bei Anwendung von grossen Mengen Alkohol nur verschwindend kleine Mengen von Imid in das Kaliumsalz überführen kann. Da ich zu meiner Arbeit aber grössere Mengen von Naphtalimidkalium brauchte, so verfuhr ich bei der Darstellung folgendermassen: Eine grössere Menge Naphtalimid (ca. 10 gr.) wurde mit ca. 2 l. Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Es ging nur der geringste Teil des Imids hierbei in Lösung. Alsdann löste ich etwas mehr als die äquimolekulare Menge festen Kalis in wenigen ccm. Wasser und setzte das Alkali zu der alkoholischen Imidlösung hinzu. Hierauf erhitzte ich noch ungefähr sechs Stunden auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols. Durch die stundenlange Einwirkung des Kalis wird auch das noch ungelöste Naphtalimid in Naphtalimidkalium verwandelt. Nach dem Erkalten wird der Alkohol von dem Imidkalium abgesaugt und das Produkt mit Wasser und Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Naphtalimidkalium erwies sich zur weiteren Verarbeitung vollkommen brauchbar.

Das Naphtalsäureanhydrid zeigte sich bei weitem nicht so reaktionsfähig, als man es bei seiner Aehnlichkeit mit dem Phtalsäureanhydrid hätte annehmen können. Die grossen Hoffnungen, die ich beim Beginn meiner Arbeit gehegt hatte schwanden, je länger ich mich mit ihr beschäftigte, immer mehr. Als besonderes Ziel hatte ich es mir gesteckt, das bisher noch unbekannte, dem Phtalylchlorid entsprechende, Naphtalylchlorid darzustellen. Die langwierigen Versuche, die ich zu diesem Zwecke unternommen habe, sind gänzlich resultatlos geblieben. Desgleichen gelang es mir auch nicht durch Einwirkung

von alkoholischem Ammoniak auf Chinonaphtalon einerseits und von Chinaldin auf Naphtalimid andererseits, die dem Chinophtalinen von Jacobsen[1]) entsprechenden Chinonaphtaline zu erhalten. Resultatlos verliefen ferner auch die Versuche einer Reduktion des Chinonaphtalons mit Zinkstaub und Eisessig. Die Darstellung des dem Naphtolphtaleïn[2]) entsprechenden Naphtolnaphtaleïn aus α-Naphtol und Naphtalsäureanhydrid missglückten ebenfalls. Ebensowenig gelang es mir Naphtalsäureanhydrid mit Amidoessigsäure analog dem Phtalylglycin[3]) zu kondensieren. Die Versuche, die ich zur Darstellung der Phtalylessigsäure[4]) entsprechenden Naphtalylessigsäure unternahm, scheiterten ebenfalls vollkommen. Bei fast allen diesen Versuchen erhielt ich meistens das Ausgangsmaterial oder unerquickliche Schmieren zurück. Da das Naphtalsäureanhydrid erst bei 266° schmilzt, musste man bei den in Frage kommenden Kondensationen häufig sehr hohe Temperaturen anwenden, die meistens weit über dem Siede- resp. Schmelzpunkt der anderen Kondensationskomponenten lagen. Diese hohen Temperaturen mögen wohl hauptsächlich das starke Verschmieren und die meistens sehr schlechten Ausbeuten der Reaktionsprodukte bedingen. Sehr schwierig und umständlich gestaltete sich die Reinigung der Kondensationsprodukte. Das Naphtalsäureanhydrid ist, wenn auch oft recht schwer, so doch in fast allen Agentien etwas löslich.

Diese unangenehme Eigenschaft erschwerte es ungemein die neuen Verbindungen analysenrein zu erhalten, da dieselben fast immer durch unverändert gebliebenes Naphtalsäureanhydrid verunreinigt werden.

Die Resultate meiner Arbeit sind in folgendem niedergelegt.

---

[1]) Ann. d. Chem. **315**,327.
[2]) Ber. **26**,206.
[3]) Ann. d. Chem. **242**,1.
[4]) Ber. **26**,952.

I.

Ueber Pyro- und Chinonaphtalone.

a) Pyronaphtalon.

$$C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}C \cdot H - C_5H_4N$$

Molekulare Mengen Naphtalsäureanhydrid und α-Picolin (aus der Rohfraktion von Erkner durch mehrmaliges Fraktionieren gewonnen S.-P. 128—31°) wurden mit wenig Chlorzink im Bombenrohr auf 210—20° zwölf Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten bildete der Rohrinhalt eine schwarzbraune teils schmierige, teils krystallinische Masse. Diese wurde mehrmals mit verdünnter Salzsäure gekocht, um das überschüssige Picolin zu entfernen. Hierauf wurde noch mehrmals mit Wasser ausgekocht, um die noch vorhandene Salzsäure zu beseitigen. Die Reinigung des Pyronaphtalons erwies sich als sehr schwierig. Unter dem Mikroskop zeigte sich nämlich, dass neben den Nadeln des Pyronaphtalons, auch noch Naphtalsäureanhydridnädelchen vorhanden waren. Durch Behandeln mit heisser Natronlauge konnte das Anhydrid nicht entfernt werden, da auch das Pyronaphtalon in diesem Mittel etwas löslich ist. Ebenso versagten die sonst üblichen Lösungsmittel, da immer auch etwas Naphtalsäureanhydrid mitgelöst wurde. Ein einigermassen reines Pyronaphtalon erhielt ich auf folgendem Wege: Das Rohprodukt wurde mit kalten Chloroform geschüttelt, worin sich das Naphtalon verhältnismässig leicht löst. Das in kaltem Chloroform weniger lösliche Naphtalsäureanhydrid blieb hierbei zurück. Die dunkelbraune Chloroformlösung wurde mit Tierkohle am Rückflusskühler längere Zeit gekocht und dann abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Erkalten das Naphtalon in kleinen, goldgelben Nädelchen ab. Erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol konnte das Naphtalon analysenrein erhalten werden.

Die Analyse des bei 214° schmelzenden Körpers lieferte folgende Resultate:

I.

0,1394 gr. Substanz lieferten:
0,0580 gr. H_2O und
0,4032 gr. CO_2

II.

0,1631 gr. Substanz lieferten:
— H_2O fehlt wegen Brechen des Chlorcalciumrohres.
0,4717 gr. CO_2

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{18}H_{11}O_2N$		I.	II.
C %	79,09	78,81	78,87
H %	4,07	4,62	—

Später wurde das Pyronaphtalon noch auf anderem Wege gereinigt. Das rohe Kondensationsprodukt wurde nach dem Auskochen mit Salzsäure und Wasser, getrocknet, zerrieben und mit kaltem Aceton im Mörser verrieben und ca. 1/2 Stunde stehen gelassen. Hierauf wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit kaltem Aceton nachgewaschen, bis dasselbe nur noch hellgelb gefärbt ablief. Auf diese Weise wurden die Schmieren fast vollkommen entfernt. Alsdann wurde das Produkt wie oben mit kalten Chloroform behandelt und zum Schluss aus Xylol umkrystallisiert. Man erhielt das Naphtalon hierbei in schönen goldgelben prismatischen Nadeln.

Ferner wurde das Naphtalon auch über das Bromid gereinigt. Das Rohprodukt wurde in Eisessig oder Chloroform gelöst und mit Brom versetzt, wobei ein schönes ziegelrot gefärbtes Bromid ausfiel. Dieses wurde nach einigem Stehen abfiltriert und das Brom durch scharfes Trocknen und durch längeres Kochen mit Alkohol vollkommen verjagt. Das Pyronaphtalon ist leicht löslich in

Chloroform, Benzol, Xylol, Eisessig. Wenig löslich ist es in Aceton und Alkohol.

b) γ-Methylpyronaphtalon.

$$C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle CH - C_5H_3(CH_3)N$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden Naphtalsäureanhydrid mit mehr als der äquimolekularen Menge reinen α-γ-Lutidins vom Siedepunkt 157°, im Bombenrohr zwölf Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Rohrinhalt als braune, teils verschmierte, teils krystallinische Masse. Wasseraustritt war deutlich wahrnehmbar. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure und Wasser gekocht, die Schmieren mit Aceton entfernt, und im übrigen ganz wie das Pyronaphtalon behandelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln wurde es schliesslich aus Xylol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 229° rein erhalten.

Analyse:

0,1909 gr. Substanz lieferten:
0,5552 gr. CO_2
0,0743 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{13}O_2N$	
C % = 79,40	78,91
H % = 4,57	4,34

c) Chinonaphtalon.

$$C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle HC\cdot C_9H_6N$$

10 gr. Naphtalsäureanhydrid wurden mit 12 gr. reinem Chinaldin von Kahlbaum, im Kölbchen mit Steigrohr, im Metallbad 10 Stunden auf 160° erhitzt. Es zeigte sich

ein Schmelzen an den Rändern, die Mitte des Gemisches blieb jedoch fest. Um auch die Mitte zur Reaktion zu bringen, wurde noch weitere zwei Stunden auf 210° erhitzt, wobei sich das Gemisch gelbbraun färbte, und wobei reichlicher Wasseraustritt bemerkbar war. Das Kondensationsprodukt wurde zuerst wie das Pyronaphtalon mit Salzsäure und Wasser gekocht. Sodann wurde es mit verdünnter Sodalösung erwärmt, wobei sich das nicht in Reaktion getretene Naphtalsäureanhydrid heraus löste. Der nach dem Behandeln mit Natriumcarbonatlösung verbleibende unlösliche Rückstand wurde getrocknet und mit kaltem Chloroform geschüttelt, wobei er fast vollständig in Lösung ging. Nach dem Abfiltrieren wurde die Chloroformlösung mehrere Stunden mit Tierkohle am Rückflusskühler gekocht. Die Tierkohle wurde durch Abfiltrieren beseitigt, und ein Teil des Chloroforms verjagt. Nach längerem Stehen schied sich ein gelblicher Krystallbrei ab, der abfiltriert und aus Xylol mehrmals umkrystallisiert wurde.

Das Chinonaphtalon, das gelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 255° bildet, wurde auf diese Weise in guter Ausbeute erhalten.

In Bezug auf die Löslichkeiten verhält es sich wie das Pyronaphtalon, ist aber in Alkalien wegen weitgehender Hydrolyse bedeutend weniger löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Analyse:

0,1358 gr. Substanz ergaben:
0,4085 gr. CO_2
0,0575 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{22}H_{13}O_2N$	Gefunden:
C % = 81,69	82,03
H % = 4,08	4,70

d) p-Methylchinonaphtalon.

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH - C_9H_7\overset{p}{\overline{N\cdot CH_3}}$$

Das zur Darstellung dieses Kondensationsproduktes gebrauchte p-Methylchinaldin wurde nach den Angaben von Doebner und v. Miller[1]) aus reinem p-Toluidin und Paraldehyd dargestellt. Verwendet wurde die bei 266—67° übergehende Fraktion, die bei längerem Stehen an der Luft zu zentimeterlangen, farblosen Nadeln gesteht, die bei 60° schmelzen und das reine p-Methylchinaldin darstellen.

5 gr. Methylchinaldin und 4 gr. Naphtalsäureanhydrid werden unter Zusatz von wenig Chlorzink im Kölbchen mit Steigrohr auf 220° erhitzt. Bei 180° bildet das Gemisch eine bräunliche Flüssigkeit; desgleichen ist reichlicher Wasseraustritt bemerkbar. Nach zweistündigem Erhitzen wird unterbrochen, und das Reaktionsprodukt genau entsprechend der Darstellungsweise des Chinonaphtalons behandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, Eisessig und Alkohol wurde die Substanz analysenrein erhalten.

Sie ist löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol, Xylol und Nitrobenzol und schmilzt bei 269°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1519 gr. Substanz ergaben:
0,0645 gr. H_2O
0,4510 gr. CO_2

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{15}O_2N$	
C % = 81,80	80,98
H % = 4,50	4,70

---

[1]) Ber. 16, 2464.

Im Verlaufe meiner Arbeit habe ich umfangreiche Versuche unternommen um das, dem Eibner'schen Isochinophtalon entsprechende Isochinonaphtalon darzustellen. Es gelang jedoch nicht, diesen Körper zu erhalten, trotzdem die verschiedensten Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten angewendet wurden, und trotzdem die Temperatur und die Einwirkungsdauer auf die mannigfachste Art und Weise variiert wurde.

Darstellung der Bromide des Pyro- und Chinonaphtalons.

Die Bromierung beider Körper wurde nach den Angaben Eibner's[1]) und v. Huber's[2]) sowohl in Eisessig wie auch in Chloroform vorgenommen. Ich erhielt jedesmal schön gefärbte Bromide, die wohl den Perbromiden beim Pyro- und Chinophtalon entsprechen dürften. Sie gaben an der Luft, beim Erhitzen auf 105° und beim Behandeln mit Alkohol, Brom ab. Das Brom ist jedoch nur sehr lose gebunden, so dass es mir nicht möglich war, durch die Analyse den Zeitpunkt genau zu fixieren, bei dem, das dem Monobromide beim Chino- und Pyrophtolon entsprechende Monobromderivat vorlag. Die Analysen stimmten bei längerer Einwirkung von Alkohol auf das Perbromid entweder auf das Naphtalon, oder das Bromid enthielt bei kürzerer Einwirkung noch mehr Brom, als dem Monobromid entsprach.

II.

Derivate des Naphtalimids.

Zur Darstellung von Derivaten des Naphtalimids boten sich zwei Möglichkeiten dar.

Erstens konnte man sie erhalten durch Einwirkung von Aminen auf Naphtalsäureanhydrid, bei Gegenwart eines Kondensationsmittels (Chlorzink).

---

[1]) Ber. 35,1656.

[2]) Inaug.-Dissert. Breslau. 1903.

Zweitens konnte die schöne Gabriel'sche Synthese [1]) — die Einwirkung von Halogeniden auf das Kaliumsalz des Naphtalimids — in Anwendung gebracht werden.

1) Kondensation von Naphtalsäureanhydrid mit o-m- und p-Nitranilin.

a) o-Nitrophenyl-Naphtalimid.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} N \cdot \overbrace{C_6H_4 - NO_2}^{o}$$

Gleiche Mengen o-Nitranilin und Naphtalsäureanhydrid wurden unter Zusatz von wenig Chlorzink im Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr im Metallbad auf 240° erhitzt. Bei 160° begann das Gemisch zu schmelzen, aber erst bei 230° war die Masse vollkommen flüssig. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Reaktion unterbrochen. Das flüssige Gemisch erstarrte beim Erkalten zu einer braunen Masse. Zur Entfernung des überschüssigen Nitro-Anilins wurde sie mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Nach dem Auskochen mit Salzsäure wurde mit verdünntem Natriumkarbonat gekocht, um etwa nicht in Reaktion getretenes Naphtalsäureanhydrid zu beseitigen. Alsdann wurde mit Wasser gut ausgewaschen, mit Alkohol nachgewaschen, und dann aus Benzol umkrystallisiert. Durch mehrmaliges Umkrystalisieren aus Benzol, unter Zusatz von Knochenkohle wurde der Körper analysenrein, in gelblichweissen prismatischen Nadeln erhalten, die bei 234° schmelzen.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat;

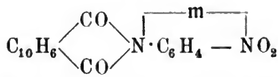
0,1531 gr. Substanz lieferten:
0,0463 gr. H_2O
0,3812 gr. CO_2

---

[1]) Ber. **20**,2224.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{10}O_4N_2$	
C $^0/_0$ = 67,88	67,90
H $^0/_0$ = 3,17	3,35

b) m-Nitrophenyl-Naphtalimid.



Gleiche Mengen reines m-Nitranilin werden mit Naphtalsäureanhydrid unter Zusatz von Chlorzink als Kondensationsmittel im Kölbchen mit Steigrohr auf 240° erhitzt. Es zeigte sich bald reichlicher Wasseraustritt. Nach zwei Stunden wurde unterbrochen, und die dunkelbraune Schmelze erkalten gelassen, wobei sie zu einer fast schwarzen Masse gestand. Es wurde wie oben mit Natriumcarbonat behandelt, um überschüssiges m-Nitranilin und Naphtalsäureanhydrid zu entfernen. Nach dem Trocknen des Niederschlages wurde in Chloroform gelöst und längere Zeit mit Knochenkohle gekocht. Nach längerem Stehen fiel ein filziger Niederschlag aus, der aus feinen, weissen Nädelchen bestand. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol wurde der Körper rein erhalten. Er ist löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln.

Die Analyse des bei 265° schmelzenden Körpers ergab folgende Werte.

0,0808 gr. Substanz lieferten:
0,0271 gr. H_2O
0,1999 gr. CO_2

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{10}O_4N_2$	
C $^0/_0$ = 67,88	67,47
H $^0/_0$ = 3,17	3,72

c) p-Nitrophenyl-Naphtalimid.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix} N \cdot \overset{p}{C_6 H_4 NO_2}$$

Gleiche Mengen Naphtalsäureanhydrid und p-Nitranilin wurden wie bei den vorhergehenden Reaktionen zwei Stunden lang auf 210° erhitzt. Es war ebenfalls starker Wasseraustritt bemerkbar. Nach dem Auskochen mit Salzsäure und Natriumcarbonat wurde der entstandene Körper aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

Das in Alkohol, Chloroform, Benzol leicht lösliche, in Nitrobenzol schwer lösliche, p-Nitrophenyl-Naphtalimid krystallisiert in kleinen, weissen Nädelchen, die über 280° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1200 gr. Substanz lieferten: 9 ccm. Stickstoff bei 14,2° und 738 mm. Hg.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{10}O_4N_2$	
N % = 8,83	8,56

---

2. Kondensationen von Naphtalimidkalium mit Dinitrochlorbenzol.

Dinitro-phenyl-Naphtalimid.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix} N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$$

2 gr. Naphtalimidkalium wurden mit 2,5 gr. 1, 3, 4 Dinitrochlorbenzol im Kölbchen mit Steigrohr im Metallbad auf 250° erhitzt. Bei 180° war bereits die ganze Masse geschmolzen. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Reaktion unterbrochen. Die erkaltete braune Schmelze wurde zur Entfernung des überschüssigen Dinitrochlorbenzols mit Petroläther und zur Entfernung des Chlor-

kaliums mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wurde mehrmals aus Eisessig unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Der Körper krystallisierte in schönen rhombenförmigen gelblichen Krystallen.

Die Analyse ergab jedoch einen zu niedrigen Kohlenstoffwert. Zur Erzielung einer reineren Substanz wurde ein Teil der Krystalle mit verdünntem Natriumkarbonat gekocht und sodann mit viel Wasser gründlich nachgewaschen. Nach vielmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, unter Zusatz von Knochenkohle, konnte der Körper reiner erhalten werden.

Er begann bei 225° sich unter Braunfärbung leichter zu zersetzen und war bei 280° noch nicht geschmolzen.

Analyse:

0,1572 gr. Substanz lieferten:
0,0400 gr. H_2O
0,3387 gr. CO_2

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_9N_3O_6$	
C % = 59,46	58,77
H % = 2,50	2,82.

3. Kondensationen von Mesidin mit Naphtalsäureanhydrid.

a) Trimethyl-phenyl-Naphtalimid.

$$C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N - C_6H_2(CH_3)_3$$

Die Reaktion wurde entsprechend der Eisenberg'schen Darstellungsmethode von Phtalmesidil[1]) ausgeführt.

3 gr. Mesidin und 2 gr. Naphtalsäureanhydrid wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen, unter Zusatz von wenig Chlorzink im Oelbad auf 210—20° erhitzt. Es zeigte sich bald reichlicher Wasseraustritt. Bei 200°

[1]) Ber. 15,1017.

wurde das Gemisch flüssig. Nach einiger Zeit jedoch erstarrte es zu einer festen bräunlichen Masse. Nach dreistündigem Erhitzen wurde der Versuch unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in der Reibschale mit wenig Alkohol verrieben. Der Alkohol wurde auf der Nutsche abgesaugt, und hierauf noch mit wenig Alkohol nachgewaschen. Um etwa nicht in Reaktion gehendes Naphtalsäureanhydrid zurückzuhalten, wurde das Reaktionsprodukt, das fast in allen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich ist, in kaltem Aceton gelöst. Nach längerem Kochen mit Tierkohle, wurde das Aceton verjagt, und der weisse Rückstand in Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schied sich das Trimethyl-phenyl-Naphtalimid in schönen, langen, weissen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 225—26° ab, die sich als analysenrein erwiesen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1655 gr. Substanz lieferten:
0,0850 gr. H_2O
0,4840 gr. CO_2

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{17}NO_2$	
C % = 79,95	79,63
H % = 5,45	5,70

b) Mononitro-Trimethyl-phenyl-Naphtalimid.

$$C_{10}H_6 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CO}{CO} N \cdot C_6HNO_2(CH_3)_3$$

1 gr. Naphtalmesidil wurde in Eisessig gelöst, und sodann zu der Lösung rauchende Salpetersäure hinzugegossen. Es trat keine merkliche Erwärmung ein. Beim Hineingiessen in kaltes Wasser schied sich sofort ein gelblichweisser, käsiger Niederschlag ab, der abgesaugt wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde der

Niederschlag in einem Gemisch von Alkohol mit wenig Eisessig gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Nach kurzem Stehen schon trat reichliche Krystallisation ein. Der entstandene Krystallbrei wurde abgesaugt und dann noch mehrmals aus dem Gemisch von Eisessig mit Alkohol umkrystallisiert. Das Mononitro-Trimethyl-phenyl-Naphtalimid krystallisiert in wunderschönen, ungefärbten Prismen.

Der Schmelzpunkt wurde mit 249° bestimmt.

Analyse:

0,2684 gr. Substanz lieferten:
0,1139 gr. H_2O
0,6845 gr. CO_2

Berechnet für: $C_{21}H_{16}N_2O_4$	Gefunden:
C % = 69,95	69,55
H % = 4,48	4,67

c) Dinitro-Trimethyl-phenyl-Naphtalimid.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}N \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$$

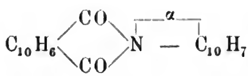
1 gr. Trimethyl - phenyl - Naphtalimid wurde in rauchender Salpetersäure gelöst und etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Beim Hineingiessen des Säuregemisches in Wasser fiel sofort ein gelbweisser, käsiger Niederschlag aus, der auf der Nutsche abgesaugt wurde. Hierauf wurde der Niederschlag in einem Alkohol-Eisessiggemisch gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Aus der gelben Lösung schieden sich nach dem Abfiltrieren und Erkalten kleine, gelbe Krystalle ab. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen zu hohen Wert. Erst durch nochmaliges gründliches Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig konnte man analysen-

reine Substanz erhalten. Die gelblichen prismatischen Krystalle deren Schmelzpunkt über 290° liegt, ergaben folgendes Analysenresultat:

0,0986 gr. Substanz lieferten:
0,0372 gr. H_2O
0,2252 gr. CO_2

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{15}N_3O_6$	
C % = 62,18	62,29
H % = 3,74	4,19

α-Naphtylnaphtalimid.



Molekulare Mengen α-Naphtylamin und Naphtalsäureanhydrid werden mit wenig Chlorzink im Kölbchen mit Steigrohr im Oelbade langsam auf 180° erhitzt. Schon bei 110° war ein Sintern des Gemisches zu bemerken, das bei 180° vollständig geschmolzen war. Es zeigte sich reichlicher Wasseraustritt. Nach zweistündigem Erhitzen wurde die nur schwach verschmierte Masse mit verdünnter Natronlauge behandelt, um die etwa noch vorhandenen Ausgangskomponenten zu lösen.

Das Kondensationsprodukt wurde in Chloroform gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Beim Einengen der Chloroformlösung fiel ein gelblich-weisser Niederschlag aus, der mehrmals aus Eisessig und einem Gemisch von Alkohol mit Chloroform umkrystallisiert wurde.

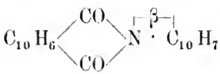
Das α-Naphtylnaphtalimid, das in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Aceton etwas schwerer löslich, in Chloroform hingegen sehr leicht löslich ist, krystallisiert in gelblichen, seidenglänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 205°. Die Ausbeuten waren sehr befriedigend.

Analyse:

0,1469 gr. Substanz lieferten:
0,4397 gr. CO_2
0,0562 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{13}O_2N$	
C % = 81,68	81,63
H % = 4,06	4,25

β-Naphtylnaphtalimid.



Die Kondensation von β-Naphtylamin und Naphtalsäureanhydrid wurde unter denselben Bedingungen wie beim α-Naphtylamin vorgenommen. Die Reaktion verlief dementsprechend. Das Reaktionsprodukt wurde ebenso, wie das α-Derivat behandelt. Es zeigt die gleichen Löslichkeiten und wurde in schönen gelblichen Prismen ererhalten.

Schmelzpunkt über 280°.

Analyse:

0,1622 gr. Substanz lieferten:
0,4860 gr. CO_2
0,0653 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{13}O_2N$	
C % = 81,68	81,71
H % = 4,06	4,47

Phenazyl-Naphtalimid.

$$C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N \cdot CH_2COC_6H_5$$

Die Einwirkung von Bromacetophenon auf Naphtalimidkalium vollzieht sich, ganz analog der entsprechenden Reaktion beim Phtalimidkalium[1]), auf folgende Weise:

2 gr. Bromacetophenon wurden mit 2 gr. Naphtalimidkalium gemischt und im Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr im Oelbad erhitzt. Das Gemisch beginnt bei 150° zu schmelzen und es treten hierbei kleine, gelbliche Tröpfchen auf. Die Temperatur wird dann weiter auf 185—195° gesteigert und zwei Stunden auf dieser Höhe gehalten. Nach dem Unterbrechen der Reaktion wird die Schmelze mehrmals mit Wasser ausgekocht um das überschüssige Bromacetophenon zu entfernen. Beim Absaugen blieb auf dem Filter eine feste braunschwarze Masse zurück, die nochmals mit Wasser tüchtig ausgewaschen wurde. Nach weiterem Waschen mit Alkohol und Aether wurde in Eisessig gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol mit wenig Eisessig erhielt man den Körper in schönen, prismatischen, schwach gelb gefärbten Nädelchen, die jedoch bei der Analyse zu niedrige Kohlenstoffwerte ergaben. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Aceton und Chloroform gelang es endlich den Körper analysenrein zu erhalten.

Er ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und schmilzt bei 201—2°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2745 gr. Substanz lieferten bei 15,5° und 761 mm Druck 11 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{13}O_3N$	
N % = 4,46	4,69

---

[1]) Ber. 21, 2684.

Naphtalylglycinester.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CN \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}N\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$$

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde dieselbe Methode angewendet, die bereits von Goedekemeyer[1]) und von Gabriel und Kroseberg[2]) am Phtalylglycocollester erprobt worden ist.

4 gr. Naphtalimidkalium werden mit 5 gr. Chloressigester im Bombenrohr zwölf Stunden auf 230—40° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet eine bräunlich-weisse zum Teil verschmierte krystallinische Masse. Der Rohrinhalt wurde mit einem Gemisch von Ligroin mit Petroläther am Rückflusskühler ausgekocht. Aus dem heissfiltrierten Auszug scheiden sich beim Erkalten kleine sternförmig gruppierte Nädelchen der gewünschten Verbindung ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Alkoholäthylgemisch unter Zusatz von Knochenkohle, farblos und analysenrein erhalten wird. Schmelzpunkt 150°.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

I.	II.	
0,1123 gr.	0,1472 gr.	Substanz ergaben:
0,2763 gr.	0,3660 gr.	CO_2
0,0480 gr.	0,0625 gr.	H_2O

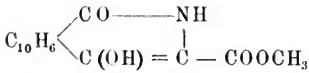
Berechnet für: $C_{16}H_{13}O_4N$	Gefunden: I.	II.
C % = 67,80	67,10	67,81
H % = 4,64	4,74	4,71

Die Ausbeuten sind keine guten. Beim Auskochen mit Ligroin und Petroläther bleiben die dunkelgefärbten Nebenprodukte zurück.

---

[1]) Ber. 21, 2688.
[2]) Ber. 22, 427.

Umlagerung des Naphtalylglycinesters mit Natriummethylat.



Als Anhalt für die Umlagerung des Naphtalglycinesters dienten die grundlegenden Arbeiten Gabriel's und seiner Schüler[1].

1 gr. Naphtalylglycinester wurde in absolutem Methylalkohol gelöst und 0,5 gr. in absolutem Methylalkohol gelöstes, metallisches Natrium hinzugefügt. Beim Zusammengiessen beider Lösungen trat eine intensive indigoblaue Färbung ein. Beim Erwärmen unter Rückfluss auf dem Wasserbade verschwand die blaue Farbe allmählich, und es schieden sich weisse Krystalle ab, die wohl das Natriumsalz des Glycinesters darstellen. Das Gemisch fing jedoch bald an so heftig zu stossen, dass es unmöglich war, die Reaktion auf diese Weise zu beenden. Aus diesem Grunde wurde das Reaktionsgemisch in ein Bombenrohr umgefüllt und fünf Stunden im Wasserbombenofen erhitzt. Nach dem Erkalten stellte sich der Rohrinhalt als schmutzig braun gefärbte, von weisslichen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit dar. Der gesamte Rohrinhalt wurde mit Wasser versetzt und angewärmt, wobei sich die Krystalle auflösten. Auf Zusatz von Chlorammonium war keine Fällung bemerkbar. Es trat also abweichend von den Beobachtungen von Gabriel's Schülern keine Zerlegung des Natriumsalzes des gebildeten Oxyisochinolinderivates ein, was augenscheinlich auf der stärkeren Basicität des hier gebildeten Körpers beruht. Beim Eindunsten der Lösung schied sich dann auch das unveränderte Natriumsalz wieder aus. Erst durch Zusatz von Eisessig schied dann auch beim Eindunsten das freie Phenol aus. Der Körper zeigte sich nunmehr in Wasser bedeutend schwerer löslich als sein vorher erwähntes Natriumsalz.

---

[1]) Ber. 33, 981; 37, 1692, 1971; 2475; 2485.

Zu einer weiteren Reinigung wurde er daher aus Wasser umkrystallisiert. Jedoch enthielt er stets noch Spuren von Kochsalz, die erst durch häufiges Umkrystallisieren vollkommen beseitigt werden konnten. Ebenfalls analysenrein konnte das Phenol auch durch Extration der aus der Eisessiglösung erhaltenen Krystalle, mit absolutem Aether im Soxleth erhalten werden. Der Körper schmilzt bedeutend höher als der ursprüngliche Glycinester, nämlich unter Sintern von 257—60° (Glycinester 150°). Dies ist ein deutlicher Beweis, das eine Umlagerung stattgefunden haben muss. Dass auch der Austausch von Aethyl gegen Methyl erfolgt ist, wird durch die Analyse bestätigt.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0,1153 gr. Substanz lieferten:
0,2748 gr. CO_2
0,0372 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{15}H_{11}O_4N$	Gefunden:
C % = 66,88	66,14
H % = 4,13	3,64

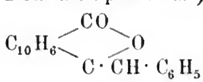
Stickstoffbestimmung:

0,2250 gr. Substanz lieferten bei 16,5° und bei 753 mm. Druck, 10,8 ccm. Stickstoff.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
N % = 5,22	5,53

III. Naphtalidderivate.

Benzalnaphtalid.[1])



4 gr. Naphtalsäureanhydrid und 5 gr. Phenylessigsäure wurden im Metallbad auf 210—15° erhitzt, wobei das Gemisch zu einer braunen Flüssigkeit schmolz.

[1]) Ueber Benzalphtalid c. Ber. XI, 1017; 18,3471.

Hierauf wurde ca. 1/2 gr. frisch geschmolzenes Kaliumacetat in die Schmelze hineingetragen und die Temperatur schnell auf 250° erhöht. Es zeigte sich sofort lebhafter Masseraustritt und heftige Kohlensäureentwicklung. Nach zehn Minuten wurde unterbrochen, und die gepulverte Schmelze mit Metylalkohol ausgekocht. Der aus dem Metylalkohol auskrystallisierende schöne gelbe Körper wurde abgesaugt und mit verdünnten Ammoniak erwärmt. Der grösste Teil ging hierbei in Lösung.

Der in Ammoniak gelöste Anteil wurde angesäuert, wobei ein dichter gelber Niederschlag ausfiel, der nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und mehrmals umkrystalisiert wurde. Trotz der Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel blieb der Kohlenstoffgehalt immer um ca. 1 1/2 % hinter der Theorie zurück. Das Produkt war nämlich immer noch mit Naphtalsäureanhydrid verunreinigt, dessen völlige Entfernung an der schon eingangs erwähnten unangenehmen Eigenschaft des Naphtalsäureanhydrids, nämlich der Löslichkeit in den meisten Agentien scheiterte. Die beste Analyse des in wundervollen goldglänzenden, rhombenförmigen Blättchen krystalisierenden Körpers, der bei 215° schmilzt ergab folgendes Resultat:

0,1366 gr. Substanz lieferten:
0,0570 gr. H_2O
0,4147 gr. CO_2

Berechnet für: $C_{19}H_{12}O_2$	Gefunden:
C % = 83,78.	82,79.
H % = 4,46.	4,63.

Der im Ammoniak nicht lösliche Anteil des Reaktionsproduktes, der in feinen gelben Nadeln auskrystalisiert und bei 148° schmolz, wurde nicht näher untersucht.

Die Versuche, die ich anstellte, um das Benzalnaphtalid, — entsprechend der von Nathanson[1]) beim Benzalphtalid ausgeführten Umlagerung — mittels Natriummethylat umzulagern, müssen als gescheitert angesehen werden. Aus der methylalkoholischen Lösung erhielt ich beim Zusatz von Säuren stets das ursprüngliche Naphtalid. Beim längeren Stehen schied sich aus der methylalkoholischen Lösung das Natriumsalz des Benzalnaphtalids in leicht zerfliesslichen, durchscheinenden, rotgelb gefärbten Krystallkrusten ab.

---

1) Ber. 26,2677.

Lebenslauf.

Ich, Erich Schmidt, evangelischer Konfession, Sohn des Fabrikbesitzers Fritz Schmidt und seiner Ehefrau Klara geb. Holzbecher wurde geboren am 10. Dezember 1882 in Chrosczinna Kreis Oppeln.

Ich wurde zuerst privatim unterrichtet und sodann Ostern 1894 in die Quinta der Breslauer Oberrealschule aufgenommen. Ostern 1900 verliess ich diese Anstalt mit dem Zeugnis der Primareife, um an der Breslauer Universität Chemie zu studieren. Das Verbandsexamen in anorganischer und analytischer Chemie bestand ich am 21. Juli 1902, das in organischer am 6. März 1903. Nach Vollendung meiner Doktorarbeit, im Herbst 1904, verliess ich die Universität und bereitete mich in Berlin auf das Abiturientenexamen vor, das ich Michaelis 1905 als Extraneer an der Luisenstädtischen Oberrealschule in Berlin bestand. Hierauf kehrte ich nach Breslau zurück und bestand das Examen rigorosum am 9. Mai 1906.

Während meiner Studienzeit war ich längere Zeit als Assistent im chemisch - physiologischen Laboratorium von Herrn Dr. med. Rosenfeld in Breslau tätig, desgleichen arbeitete ich einige Zeit praktisch in einer keramischen Fabrik der Lausitz.

Ich besuchte die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, Baumgartner, von dem Borne, Frech, Hintze, Ladenburg, Sachs, Scholz, Tietze.

Diesen Herren gestatte ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.